

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06348066 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 12 . 94**

(51) Int. Cl.

**G03G 9/12**  
**G03G 13/10**  
**G03G 15/10**

(21) Application number: **05154551**

(22) Date of filing: **02 . 06 . 93**

(71) Applicant: **FUJI XEROX CO LTD**

(72) Inventor: **MATSUOKA HIROTAKA**  
**HASHIMOTO TAKESHI**  
**KOBAYASHI TAKAKO**

(54) **ELECTROSTATIC IMAGE WET DEVELOPER AND  
IMAGE FORMING METHOD**

(57) Abstract

**PURPOSE:** To provide a wet developer and image forming method using this developer so that the amt. of a carrier liquid discharged from a copying machine or printer which uses a wet developing method can be decreased and the developer is odorless and little hazardous for fire, can be stored at high temp. or for a long period, and causes no increase in viscosity when used at high temp.

**CONSTITUTION:** This electrostatic image liquid developer is prepared by dispersing toner particles essentially comprising a pigment and binder resin in an electric insulating carrier which is substantially solid at room temp. and melts by heating. The electric insulating carrier contains an inhibitor for radical polymn. When this electrostatic image wet developer is to be used to develop an electrostatic latent image formed on a latent image supporting body, development is done while the developer is heated.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-348066

(43)Date of publication of application : 22.12.1994

---

(51)Int.Cl. G03G 9/12  
G03G 13/10  
G03G 15/10

---

(21)Application number : 05-154551

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1993

(72)Inventor : MATSUOKA HIROTAKA  
HASHIMOTO TAKESHI  
KOBAYASHI TAKAKO

---

## (54) ELECTROSTATIC IMAGE WET DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a wet developer and image forming method using this developer so that the amt. of a carrier liquid discharged from a copying machine or printer which uses a wet developing method can be decreased and the developer is odorless and little hazardous for fire, can be stored at high temp. or for a long period, and causes no increase in viscosity when used at high temp.

CONSTITUTION: This electrostatic image liquid developer is prepared by dispersing toner particles essentially comprising a pigment and binder resin in an electric insulating carrier which is substantially solid at room temp. and melts by heating. The electric insulating carrier contains an inhibitor for radical polymn. When this electrostatic image wet developer is to be used to develop an electrostatic latent image formed on a latent image supporting body, development is done while the developer is heated.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

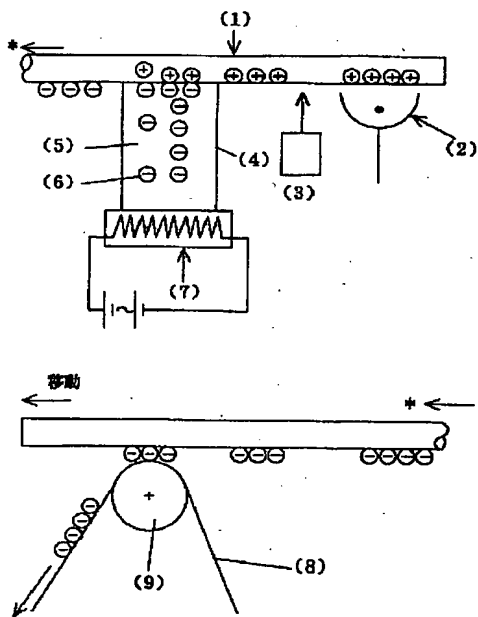
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## Drawing selection drawing 1



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-348066

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/12				
13/10		9313-2H		
15/10		9313-2H		
			G 0 3 G 9/12	
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-154551

(22) 出願日 平成5年(1993)6月2日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 松岡 弘高

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 橋本 健

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 小林 孝子

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

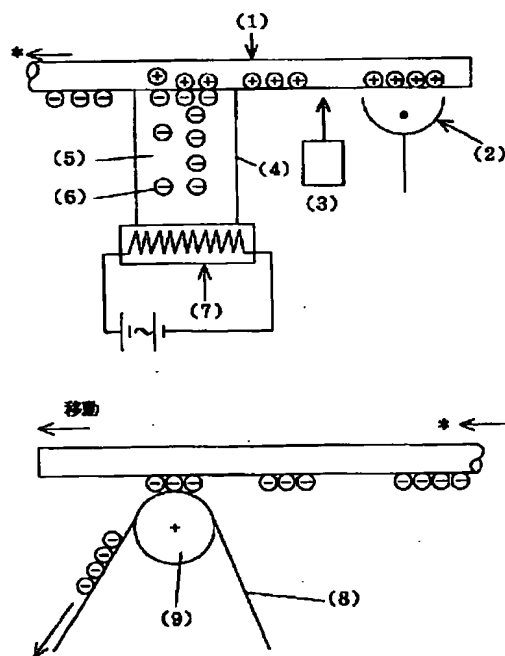
(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

(54) 【発明の名称】 静電写真用湿式現像剤および画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 湿式現像方式を採用する複写機、プリンターから排出するキャリア液の量を低減させ、臭いがなく火災の危険性が少なく、また、高温保存、長期保存ができ、高温使用時に粘度上昇を起こすことがない湿式現像剤、およびそれを用いた画像形成方法を提供する。

【構成】 加熱により熔融する常温で実質上固体の電気絶縁性キャリア中に、顔料および結着樹脂を主成分とするトナー粒子が分散された静電写真用液体現像剤であって、電気絶縁性キャリア中にラジカル重合禁止剤が含有されている。この静電写真用湿式現像剤を用いて、潜像保持体上に形成された静電潜像を現像する場合、現像剤を加熱しながら現像を行う。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱により熔融する常温で実質上固体の電気絶縁性キャリア中に、顔料および結着樹脂を主成分とするトナー粒子が分散された静電写真用液体現像剤において、該電気絶縁性キャリア中にラジカル重合禁止剤が含有されていることを特徴とする静電写真用湿式現像剤。

【請求項2】 潜像保持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程、および該静電潜像を現像する現像工程を有する画像形成方法において、該現像工程における静電潜像の現像を、請求項1に記載の静電写真用湿式現像剤を加熱しながら行うことを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電写真プロセス等において、加熱により熔融する静電写真用湿式現像剤およびそれを用いる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法における湿式現像方式は、常温で液体の電気絶縁性キャリア中に微粒子トナーを分散した液体現像剤を使用して主に電気泳動原理によって潜像を現像する方式であり、乾式現像方式より高解像度の画質が得られやすいという特長を持っている。液体現像剤については従来から種々のものが提案されているが、従来提案されているキャリア液は、ほとんどが蒸気圧の高い有機溶媒系キャリアであるために、(i)定着時等排出されるキャリア液体蒸気が環境汚染を引き起こしやすい、(ii)引火しやすい、(iii)紙などの基材に定着した後、基材中に残存したキャリア液が徐々に蒸発しコピーから溶剤臭が発生する、等の問題をかかえている。

【0003】これらの問題点に対して、例えばキャリア蒸気の発生を防止するためキャリア液に蒸気圧の低い炭化水素系の石油溶媒を用いたり、或いは、実質上常温で固体の高分子量化した炭化水素を用い、使用時に適当な加熱手段にて熔融状態に保持し、静電潜像を現像する手段が提案されている。また、例えば、特開平2-6965号公報には、常温で固体であり加熱冷却により固液変化する電気絶縁性有機物に着色剤が分散した湿式現像剤が記載され、液体に比べメンテナンス性、作業性の上で好ましいことが開示されている。しかしながら、これら熱熔融湿式現像剤は、現像に際して高熱状態に保持される必要があるため、現像剤の保存特性、特に熔融粘度の安定性に課題を残している。したがって初期的には良好な画像特性を示すものの、ヒートサイクルが加わった場合に経時により熔融粘度の上昇が認められ、画像特性が著しく劣化してしまうという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記したように従来提案されている湿式現像方式に使用される現像剤用のキャ

2

リア液として満足するものは未だ得られていない。本発明が解決しようとする第一の課題は、上記した問題点あるいは不都合点をもたらすことなく、液体現像剤を用いた複写機、プリンターから排出されるキャリア液の量を低減させること、また臭いが無く火災の危険性が少ない現像剤用のキャリアを提供することにある。本発明が解決しようとする第二の課題は熱熔融型湿式現像剤の熔融粘度増加を防止することにより、現像剤の高温保存、長期保存、高温使用時に対する信頼性を向上させ、常に画像品質の高い画像を得ることにある。したがって、本発明の目的は、上記従来の欠点を改善した湿式現像剤を提供することにある。本発明の他の目的は、優れた品質の画像を長期にわたって形成することができる画像形成方式を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の静電写真用湿式現像剤は、熱熔融型湿式現像剤であって、加熱により熔融する常温で実質上固体の電気絶縁性キャリア中に、顔料および結着樹脂を主成分とするトナー粒子が分散されたものであり、そして、その電気絶縁性キャリア中にラジカル重合開始剤が含有されていることを特徴とする。本発明の画像形成方法は、潜像保持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程、および該静電潜像を現像する現像工程を有し、その現像工程における静電潜像の現像を、上記湿式現像剤を加熱しながら行うことを特徴とする。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の湿式現像剤に用いる加熱により熔融する常温で実質上固体の電気絶縁性キャリアにおいて、キャリアの融点、或いは実質上液体とみなされる点は、通常の使用環境や取扱性を考慮して25℃以上に設定し、より好ましくは30℃以上である。融点、或いは実質上液体とみなされる点の上限は、特に限定されるものではないが、実用上では、おおよそ80℃、より好ましくは60℃以下である。但しこれらキャリアの融点、或いは実質上液体とみなされる点(T1)を、分散されているトナー粒子を構成する結着樹脂が軟化したり、或いは担持体であるキャリアに溶媒和する温度、さらには熔融する温度(T2)以上に設計すると、現像剤を加熱する温度(T)により、トナー粒子が膨潤やゲル化を起こし、液状の状態の現像剤中で「粒子」として機能しなくなるために好ましくない。以上の関係は、以下の通りになる。

室温&lt;T1&lt;T&lt;T2

現像剤の設定温度Tは、上記の関係を満たすようにすることが必要であり、したがって、この条件を満足するように各材料を選択する必要がある。

【0007】これらの要求を満たすキャリアの材料としては、パラフィン類、ロウ類、およびこれらの混合物があげられる。まずパラフィン類としては、オクタデカン(C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>、融点28.2℃)からヘキサコンタン(C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>、融点81.5℃)に至る炭素数18~40程度

の各種の $n$ -パラフィンがあげられる。またロウ類としては、カルナバロウ、綿ロウ等の植物ロウ、ミツロウ等の動物ロウ、オゾケライト、およびパラフィンロウ、微晶ロウ、ペトロラタム等の石油ロウ等があげられる。さらには、ポリエチレン、ポリアクリルアミドや、ポリ $n$ -ステアリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモポリマーあるいはコポリマー（例えばコポリ $n$ -ステアリルアクリレートエチルメタクリレート等）の側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子も使用可能であるが、T1あるいは溶解後の粘度等を考慮するとパラフィン類、ロウ類が好ましく使用される。

【0008】本発明において上記常温で固体の電気絶縁性キャリアには、ラジカル重合禁止剤を含有させる。ラジカル重合禁止剤は、ラジカルの活性度を低下するものであれば如何なるものでもよく、ラジカル重合防止剤、ラジカル重合抑制剤、ラジカル補足剤等を意味し、これらの適宜組合せたものも使用できる。具体的には、ジチオベンゾイルジスルファド等の硫黄化合物、ベンゾキノ、ナフトキノ、アントラキノ等のキノ類、およびこれらのジオールであるヒドロキノ類、 $tert$ -ブチルカテコール等のカテコール類、ポリオキシ化合物、アミン類、ジフェニルピクリルヒドラジル、トリ- $p$ -ニトロフェニルメチルヒドラジル等のニトロ化合物、 $N$ -(3- $N$ -オキシアニリノ-1, 3-ジメチルブチリデン) アニリンオキシド等のニトロソ化合物、塩化銅(II)、ピクリン酸があげられる。これらの中でも、1, 4-ジヒドロキシベンゼン、1, 4-ナフトキノ、ジフェニルピクリルヒドラジル、トリ- $p$ -ニトロフェニルメチルヒドラジル、 $N$ -(3- $N$ -オキシアニリノ-1, 3-ジメチルブチリデン) アニリンオキシド等が好ましい。ラジカル重合禁止剤の配合量は、現像剤に対して0.01重量%~5重量%の範囲が好ましく、2重量%以下が特に好ましい。ラジカル重合禁止剤の配合量が5重量%よりも多い場合には、トナーの帯電低下が発生する場合があります、また、0.01重量%よりも少ない場合には、ラジカル重合禁止剤の添加効果が生じない。

【0009】一方、絶縁性キャリアに分散させるトナー粒子は、顔料および結着樹脂を主成分として構成される。本発明に使用できる結着樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類が用いられ、特に極性基を有すエチレン系共重合体、例えばアクリル酸とメタクリル酸からなる群から選択される $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和酸とエチレンとの共重合体、エチレンとメタクリル酸またはアクリル酸のアルキルエステルとの共重合体、或いはそれら共重合体をイオン架橋したアイオノマー類等が好ましい。このタイプの共重合体の合成法は、リー(Rcc)の米国特許第3264272号明細書に記載されている。さらにスチレン、 $o$ ,  $m$ ,  $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -エチルスチ

レン、2, 4-ジメチルスチレン等の単独重合体またはスチレン-アクリル系重合体、或いは他の単量体との共重合体をあげることができる。これらスチレン-アクリル系共重合体を形成するためのアクリル系成分としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸フェニル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル等の $\alpha$ -メチレンモノカルボン酸エステル類、それらのベタイン化合物、それらのアンモニウム塩等があげられる。また上記アクリル酸類の単独重合体、或いは他の単量体との共重合体、さらにはパーフロロオクチル(メタ)アクリレート、ビニルトルエンスルホン酸およびそのナトリウム塩、ビニルピリジン類およびそのピリジニウム塩等の単独重合体、或いは他の単量体との共重合体をあげることができる。またダイマー酸をベースにしたポリアミド樹脂、ブタジエン、イソプレン等のジエン類とビニル系単量体との共重合体を用いることができる。さらには、ポリエステル、ポリウレタン等を単独または上記の樹脂と混合した形態で用いることができる。

【0010】本発明において、前述の結着樹脂中に分散させる着色剤としては、公知の有機または無機の顔料や染料を使用することができる。例えばC. I. ピグメントレッド48:1, C. I. ピグメントレッド57:1, C. I. ピグメントレッド122, C. I. ピグメントレッド17, C. I. ピグメントイエロー97, C. I. ピグメントイエロー12, C. I. ピグメントブルー15:1, C. I. ピグメントブルー15:3, ランプブラック(C. I. No. 77266), ローズベンガル(C. I. No. 45432), カーボンブラック、ニグロシン染料(C. I. No. 50415B)、これらの混合物等をあげることができる。更にはシリカ、酸化アルミニウム、マグネタイトや各種フェライト類、酸化第二銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、および酸化マグネシウムなどの種々の金属酸化物およびこれらの適宜の混合物などがあげられる。これらの着色剤は、充分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、トナー粒径や現像量に依存するが、通常結着樹脂100重量部に対して1~100重量部程度の割合が適切である。

【0011】また、上記トナー粒子は絶縁性キャリアに分散させるが、トナー粒子の粒径は、0.1~10 $\mu$ mの範囲が好ましい。また、トナー粒子の添加量は、絶縁性キャリアに対して0.5~10重量%の範囲が好まし

い。

【0012】本発明の湿式現像剤においては、さらに、キャリアまたはトナー粒子中に、トナー粒子の保持する電荷の極性、および電荷量の均一化、安定化の目的で荷電制御剤を添加してもよい。荷電制御剤としては、レシチン、ウイトコケミカル社 (Vitoco Chemical Corp.) 製のベシック パリウム ペトロネート、およびベシック ナトリウム ペトロネート、油性石油スルフォネート、アルキル スクシンイミド、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ、オクタン酸ジルコニウムなどの金属硫酸類等、従来から湿式現像剤に使用されている公知の荷電制御剤が使用できる。また、上記のもの以外にも、イオン性、非イオン性の界面活性剤類、四級アンモニウム塩類、有機ホウ酸塩類、含金染料類等の有機／無機塩類、親油性部と親水性部からなるブロックもしくはグラフト共重合体類を使用することもできる。さらに、現像剤の物性制御のために、これら荷電制御剤の外にも、ポリマー微粒子、無機微粒子等をキャリア中に分散させたり、各種添加剤をキャリア中に分散または溶解させてもよい。

【0013】次に、本発明の湿式現像剤の製造方法について説明する。本発明のトナー粒子を含む現像剤の製造法としては、従来公知の如何なる製造法でも使用できる。例えばメトカルフェの「Sci. Instrum. 32, 74 (1955) および ibid., 33, 194 (1956)」に記載の方法や、特開昭58-2851号公報、特開昭58-129438号公報、特開昭58-152258号公報等に記載の方法、さらにはB. Landa等による米国特許4794651号明細書に記載されている様な各種のトナー製造法が採用できる。例えば上述した結着樹脂、顔料およびキャリア原料を、樹脂が可塑性可能で且つキャリアが沸騰せず、かつ樹脂および／または着色剤が分解する温度よりは低い温度で分散および混練することができる適当な装置、例えば遊星型ミキサー、ニーダー等で顔料と樹脂をキャリア液中で加熱溶解したものを、樹脂の溶解溶解度の温度依存性を利用し、攪拌しながら冷却しトナー粒子を凝固／析出させてトナーを作成することができる。また、別の方法としては、分散および混練のための粒状メディアを装備した適当な容器、例えばアトライター、加熱したボールミルのような加熱された振動ミル中に上述した原材料を入れ、この容器を好ましい温度範囲、例えば80～160℃で分散および混練する方法が採用できる。粒状メディアとしては、鋼、例えばステンレス鋼、または、炭素鋼、アルミナ、ジルコニウム、シリカ等が好ましく用いられる。この方法によってトナーを製造するには、あらかじめ充分に流動状態にした原材料をさらに粒状メディアによって容器内に分散する。粒状メディアを冷却中および冷却後も、引き続いて継続的に運動状態に保ち剪断および／または衝撃を発生させ、トナー粒子径を低下させることが重要である。以上の方

法等により粒子化されたトナーは、遠心沈降式粒度分布測定装置で求めた所望の体積平均粒度が、例えば10μmより小さく、より好ましくは5μm以下の平均粒度を持ち、必要に応じて多数の繊維を持った形状をとることができる。ここで『繊維を持った形状』とは、繊維、巻ひげ、触手等を伴って形成されたトナー粒子の形を意味する。

【0014】さらに別な湿式現像剤の製造方法として、上述した結着樹脂および着色剤を所定の混合比になるように計量し、結着樹脂を加熱溶解させた後に着色剤を添加して混合、分散させ、冷却後、ジェットミル、ハンマーミル、ターボミル等の粉碎機を用いて微粒子を調製し、得られたトナー粒子を予め加熱溶解させたキャリアに分散させてもよい。また更には懸濁重合、乳化重合、分散重合等の重合法やコアセルベーション、メルトディスプレイーション、エマルジョン凝集法でトナーを調製し、その後予め加熱溶解させたキャリアに分散して湿式現像剤を作製してもよい。

【0015】次に、本発明の画像形成方法について図面を参照して説明する。図1は、本発明の画像形成方法を説明するための説明図であって、便宜上、一枚の長い感光体に対して各工程が順次適用される形で示してある。なお、この図においては、潜像保持体として感光体を用いた場合を示しているが、感光体の代わりに、誘電層を有する記録体を使用することもできる。図1において、潜像形成工程は、帯電工程および露光工程よりなる。帯電工程にては、感光体(1)がコロナ帯電器(2)等の適当な帯電手段を用いて例えばプラスに一樣に帯電される。次の露光工程において、半導体赤外レーザー光線(3)等の適当な露光手段を用い、画像情報部分のプラス電荷を消失させる。次の現像工程では、前述の様に作成した静電潜像が現像剤タンク(4)の上を通過する。現像剤タンク(4)には、少なくとも常温で固体であり、加熱冷却により固液化する電気絶縁性キャリア(5)にトナー粒子とラジカル重合禁止剤等が分散されてなる本発明の湿式現像剤が供給されており、この図の場合、トナー粒子(6)はマイナスに帯電している。この現像剤は、加熱手段(7)によって加熱溶解され液状を呈している。この液状を呈している現像剤は、種々の方法で感光体に接触させ、現像を行うことができる。例えば、溶解した現像剤を押出し装置によって押出し、感光体と接触させる方法、加熱された供給ロール上に現像剤を供給して溶解させ、感光体と接触させる方法、溶解した現像剤を現像ロールに供給し、感光体と接触させる方法等によって現像を行うことができる。現像工程において、液化した現像剤が感光体(1)と接触すると、トナー粒子(6)が感光体上の荷電部分に吸引されて、静電潜像が現像される。現像されたトナー像は、転写ロール(9)上の転写紙(8)上に転写され、常法によって定着され、画像が形成される。なお、現像に際しては、



7

感光体(1)と現像剤とが接触後、直ちに固化すると画像品位を低下させる恐れがあるため、感光体(1)自体、或いは定着までの段階にも加熱手段を設けてもよい。

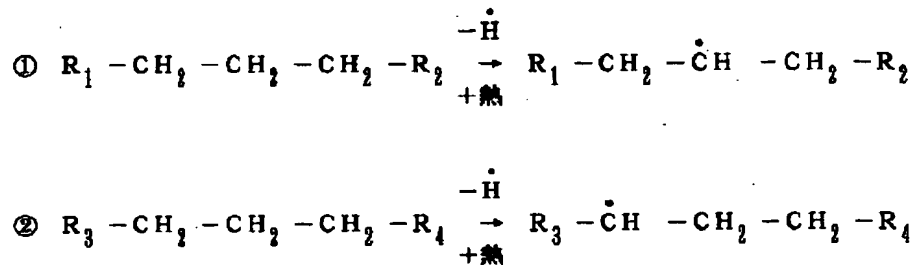
【0016】

【作用】本発明者等による検討の結果、本発明の作用は以下の機構に基づくものであることが判明した。すなわち、本発明の湿式現像剤に使用される常温固体のキャリアは長時間高熱状態を保つと、部分的に熱分解反応を起こすことが観察される。例えば、脱水素ラジカルにより生じた炭素上のフリーラジカルは極めて活性種であり、\*

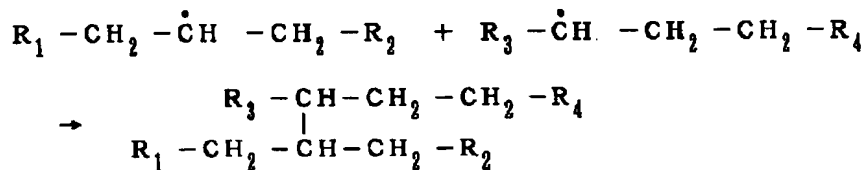
\*同様のラジカルと再結合し長鎖の有機化合物として安定する。このため高分子量化したキャリアの溶融粘度は、初期設計より増加してしまい、その結果良好な画像品質を保持できなくなる。このキャリアを更に放置すれば、分解反応、再結合を繰り返し、ついには三次元網目構造を形成し、キャリアが熱によっても溶融しない状態になってしまう。以下にキャリアの増粘のメカニズムを反応式によって示す。

【0017】

【化1】



①+②、すなわち

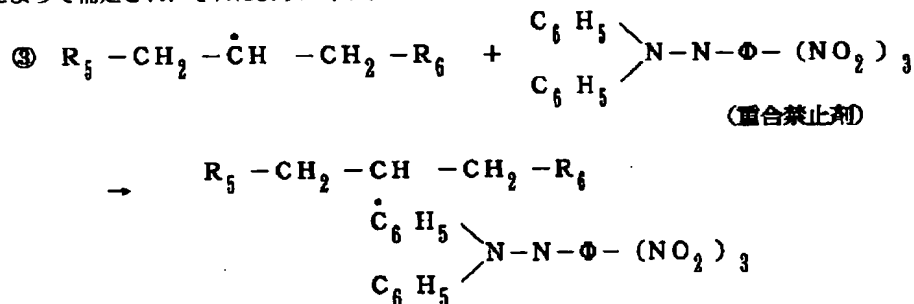


(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は炭化水素基を意味する。)キャリアは、上記反応式にしたがって、さらに分解、再結合が行われ、高分子量化する。

【0018】しかしながら、本発明によりラジカル重合禁止剤を配合すると、炭素上のフリーラジカルはラジカル重合禁止剤によって補足され、それによりバインダー※

※間の再結合が防止され、現像剤の熱履歴の有無に関わりなく良好な画像品質を与えるようになる。例えば、重合禁止剤として2,2-ジフェニルピクリルヒドラジルを使用した場合、次のような反応式により、キャリアが安定化され、高分子量化しない。

【化2】



(式中、R<sub>5</sub>～R<sub>6</sub>は炭化水素基を意味し、Φはフェニル基を意味する。)

【0019】

【実施例】以下に実施例および比較例をもって説明す

る。ただし下記の実施例および比較例は、本発明を具体的に説明するものであるが、限定するものではない。

実施例1

以下の手順で現像液を調製した。

1. エチレン(89%)—メタクリル酸(11%)の共重合体  
(ニュークレルN699;デュボン社製)

40重量部

2. 銅フタロシアニン顔料 (シアニンブルー4933M; 大日精化社製)

3. ノルバー15 (エクソン社製)

上記組成物をステンレスビーカーに投入した後、オイルバスにて120℃に加熱しながら、1時間攪拌を続け、完全に溶解した樹脂および顔料の均一な溶液を調製した。得られた溶液を攪拌を続けながら徐々に室温まで冷却を続けていき、さらに、新たなノルバー15を100重量部添加した。系の温度が低下するにつれて粒径10~20μmの顔料を包含したトナー粒子が析出してきた。造粒したトナー粒子100gを01型アトライター (三井三池社製) に投入し、0.8mmの直径のスチール剛球を用いてローター速度300rpmで約20時間粉碎した。粉碎操作は、遠心沈降式粒度分布測定器 (島津製作所製SA-CP4L) で体積平均粒子径をモニターしながら行い、 $d=2.5\mu\text{m}$ になるまで粉碎を続け、ペースト状の濃縮トナーを得た。この濃縮トナーをペーストナーとした。このペーストナー20重量部 (トナー濃度18重量%) を、あらかじめ75℃で加熱溶解させた160重量部のエイコサン ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 、融点36.8℃) によって、現像液量に対するトナー濃度が2重量%になるように希釈し、十分に攪拌を行った。次いで、得られた現像剤注に、重合禁止剤である2、2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル2重量部と、さら \*

1. ポリエステル樹脂: テレフタル酸とエチレンオキサイド付加ビスフェノールAとを重合させることによって得られた重量平均分子量 $M_w: 12000$ 、酸価: 5、軟化点: 130℃のポリエステル樹脂

2. マゼンタ顔料 (カーミン6B; 大日精化社製)

上記の材料をエクストルーダーにて混練、さらにジェットミルで微粉碎した後、風力式分級機で分級して平均粒径3μmのトナーを作製した。このトナー粒子をあらかじめ100℃で加熱溶解させたパラフィンワックス120 (日本精ろう社製、融点約50℃) に、トナー濃度が2重量%になるように分散した。さらにこの現像液に実施例1と同様に2重量部の重合禁止剤と、荷電制御剤としてベーシックナトリウムベトロネート (Vitoco Chemical Corp.) を、実施例1と同様

【0021】実施例4

実施例1で用いたペーストナーで用いる顔料として、ピグメントイエロー17 (大日精化社製) を使用する以外は、すべて実施例1と同じ手順で濃縮トナーを作製した。このときのトナー粒径は $d=2.5\mu\text{m}$ であった。さらにこの濃縮トナー20重量部 (トナー濃度18重量%) を現像剤量に対するトナー濃度が2重量%になるようにあらかじめ75℃で加熱溶解させたペンタコサン ( $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ 、融点53.7℃) 160重量部で希釈し、実施例1と同じ手順で十分に攪拌を行った。さらに得ら

4重量部

100重量部

\*に、荷電制御剤としてベーシックバリウムベトロネート (Basic Barium Petronate; Vitoco Chemical Corp.) を現像剤中のトナー量1重量部あたり、0.1重量部の添加量で添加し、十分に攪拌した後、ステンレス製のバットに移して現像剤を調製した。

10 実施例2

実施例1で用いたペーストナー20重量部を固形分濃度で2重量%になるようにあらかじめ75℃で加熱溶解させたトリアコンタン ( $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ 、融点65.8℃) 160重量部ので希釈し十分に攪拌を行った。次いで、液状になっている現像液中に、重合禁止剤である1、4-ジヒドロキシベンゼン2重量部と、さらに荷電制御剤としてベーシックナトリウムベトロネート (Vitoco Chemical Corp.) を、実施例1と同様に現像剤の固形分1重量部あたり、0.1重量部の添加量で添加し、十分に攪拌した後、ステンレス製のバットに移し現像剤を調製した。

【0020】実施例3

以下の手順で現像剤を調製した。

85重量部

15重量部

30 れた現像剤に実施例2と同様に、重合禁止剤である1、4-ジヒドロキシベンゼン2重量部と、荷電制御剤として、ジオクチルスルホコハク酸ソーダを実施例1と同様の添加量で添加し、十分に攪拌した後、ステンレス製のバットに移し現像剤を調製した。

【0022】比較例1

実施例1において重合禁止剤を用いない以外は、全て実施例1と同様にして現像剤を作製した。

比較例2

40 実施例2において重合禁止剤を用いない以外は、全て実施例2と同様にして現像剤を作製した。

比較例3

実施例3において重合禁止剤を用いない以外は、全て実施例3と同様にして現像剤を作製した。

比較例4

実施例4において重合禁止剤を用いない以外は、全て実施例4と同様にして現像剤を作製した。

【0023】(現像液評価テスト)

(1) インク粘度

50 現像剤を充填した試料容器を、75℃の高温槽に放置し粘度変化を調べた。粘度は、せん断速度 $1,400\text{ s}^{-1}$

で測定した。以上の結果を後記表1に示す。

## (2) 画像品質評価

図1に画像形成方法によって画像出力の評価を行った。現像剤は前述の如く、タンク(4)に入れて使用される。そして液化した現像剤が感光体と接触すると、トナー粒子(6)が感光体の電荷部分に吸引されて現像される。最後に定着工程でロール紙(8)上に定着され、画像が形成される。

### 【0024】実施例5

前述した画像形成装置で、実際の画像評価を行った。実施例1の現像剤を用い、現像剤の温度を75℃に設定し、画像出力を行った。得られた画像は高解像度の良好なものであった。さらに、実施例1の2000時間放置後の現像剤を用いて200枚連続の複写を行ったとこ

ろ、100枚後の画像は初期と変化のない良好なものであった。さらにこの画像は、有機溶剤臭が全く無い良好なものであった。

### 比較例5

前述した画像形成装置で、同様の画像評価を行った。比較例1の現像剤を用い、現像剤の温度を75℃に設定し、画像出力をおこなったところ、初期的に得られた画像は高解像度の良好なものであったが、1000時間放置後の現像剤を用いると、画像濃度が上がり、品位の劣ったものとなった。さらにこの現像剤を用いて200枚連続の複写を行ったが、画像の品位はますます低下し、甚だ不満足なものとなった。

### 【0025】

#### 【表1】

放置時間に対する粘度の変化 単位:mPas								
	キャリアの組成	重合禁止剤	0時間	50時間	100時間	500時間	1000時間	2000時間
実施例1	エイコサン	2、2-ジフェニル-1-ピクリルヒドログル	3.1	3.2	3.4	3.6	3.7	3.9
実施例2	トリアコンタン	1、4-ジヒドロキシベンゼン	5.8	5.3	5.4	5.5	5.7	6.0
実施例3	パラフィンワックス180	2、2-ジフェニル-1-ピクリルヒドログル	3.8	3.9	4.0	4.1	4.2	4.4
実施例4	ペンタコサン	1、4-ジヒドロキシベンゼン	4.2	4.3	4.3	4.4	4.5	4.9
比較例1	エイコサン	無し	3.0	3.9	4.5	6.2	7.8	10.6
比較例2	トリアコンタン	無し	5.3	6.4	7.1	8.5	9.3	19.2
比較例3	パラフィンワックス120	無し	3.7	4.6	5.8	7.3	9.5	16.9
比較例4	ペンタコサン	無し	4.1	5.3	6.8	9.8	11.8	18.6

実施例1~4の現像剤の粘度の増加は初期と比べ微増であり、実際の使用上問題のないレベルであった。

比較例1~4の現像剤の粘度は初期と比べ大きく増加している。

#### 【0027】

【発明の効果】以上述べてきたように本発明の静電写真用湿式現像剤は、ラジカル重合禁止剤を含有させた常温で固体で加熱に溶解するキャリアを用いているから、従来の液状キャリア液を用いた液体現像剤に比して、蒸気圧を大巾に低下することができるため、複写機やプリンター画像に特有の有機溶剤臭が無く、また火災の危険性も少ない。しかも、本発明の湿式現像剤は、高温状態に長期保存した場合に生じるキャリアの溶解粘度の増加が防止され、経時においても良好な画像品質性を保つ効果

があり、実用上極めて有利なものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の画像形成方法を説明するための説明図である。

#### 【符号の説明】

(1) …感光体、(2) …コロナ帯電器、(3) …半導体赤外レーザー光線、(4) …現像剤タンク、(5) …電気絶縁性キャリア、(6) …トナー粒子、(7) …加熱手段、(8) …転写紙、(9) …転写ロール。

【図1】

